

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-313549

(P2003-313549A)

(43) 公開日 平成15年11月6日 (2003.11.6)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 0 9 K 11/08

C 0 9 K 11/08

J 4 H 0 0 1

11/59

C P R

11/59

C P R

11/64

C P T

11/64

C P T

11/66

C P M

11/66

C P M

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-122050 (P2002-122050)

(22) 出願日 平成14年4月24日 (2002. 4. 24)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 大野 慶司

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 宮崎 進

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体

(57) 【要約】

【課題】 プラズマ曝露後の輝度が高い蛍光体および該蛍光体を含有してなる蛍光体ペーストを提供する。

【解決手段】 第一の成分として、組成式 $mM^1O \cdot nM^2O \cdot 2M^3O_2$ (式中の M^1 は Ca、Sr および Ba からなる群より選ばれる2種以上または Ca または Ba であり、 M^2 は Mg および Zn からなる群より選ばれる1種以上であり、 M^3 は Si および Ge からなる群より選ばれる1種以上であり、 m は 0.5 以上 3.5 以下であり、 n は 0.5 以上 2.5 以下である。) で表される化合物と Eu、Mn からなる群より選ばれる1種以上の付活剤からなる蛍光物質と、第二の成分としてアルミン酸塩からなる蛍光物質とを含む蛍光体。前記の蛍光体と溶剤とバインダーとを含む蛍光体ペースト。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第一の成分として、組成式 $mM^1O \cdot nM^2O \cdot 2M^3O_2$ (式中の M^1 はCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる2種以上またはCaまたはBaであり、 M^2 はMgおよびZnからなる群より選ばれる1種以上であり、 M^3 はSiおよびGeからなる群より選ばれる1種以上であり、mは0.5以上3.5以下であり、nは0.5以上2.5以下である。)で表される化合物とEu、Mnからなる群より選ばれる1種以上の付活剤からなる蛍光物質と、第二の成分としてアルミン酸塩からなる蛍光物質とを含むことを特徴とする蛍光体。

【請求項2】 第一の成分/第二の成分の重量比が5/95~95/5である請求項1記載の蛍光体。

【請求項3】 第一の成分が組成式 $(M^{11-a}Eu_a)(M^{21-b}Mn_b)M^3_2O_6$ (式中の M^1 、 M^2 および M^3 は前記と同じ意味を有し、aは0以上0.5以下であり、bは0以上0.5以下であり、 $0 < a + b$ である。)で表される組成を有する蛍光物質である請求項1または2に記載の蛍光体。

【請求項4】 第一の成分が組成式 $Ca_{1-c-d}Sr_cEu_dMgSi_2O_6$ (式中のcは0以上0.1以下であり、dは0より大きく0.1以下である。)で表される組成を有する蛍光物質である請求項1~3のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項5】 第二の成分が組成式 $p(M^{41-e}Eu_e)O \cdot q(M^{51-f}Mn_f)O \cdot rAl_2O_3$ (式中の M^4 はCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる1種以上であり、 M^5 はMgおよびZnからなる群より選ばれる1種以上であり、pは0.5以上1.5以下であり、qは0.5以上1.5以下であり、rは4.5以上5.5以下であり、eは0より大きく0.5以下であり、fは0より大きく0.1以下である。)で表される組成を有する蛍光物質である請求項1~4のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項6】 第二の成分が組成式 $Ba_{1-g}Eu_gMgAl_{10}O_{17}$ (式中のgは0より大きく0.3以下である。)で表される組成を有する蛍光物質である請求項1~5のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項7】 第一の成分と第二の成分のうちいずれかの平均一次粒子径がもう一方の平均一次粒子径の5倍以下である請求項1~6のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項8】 真空紫外線励起発光素子用である請求項1~7のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項9】 請求項1~8のいずれかに記載の蛍光体と溶剤とバインダーとを含むことを特徴とする蛍光体ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は蛍光体および蛍光体ペーストに関する。

2

【0002】

【従来の技術】 蛍光体は、蛍光灯、夜光表示、X線検査装置、CRT、真空紫外線励起発光素子などに用いられている。プラズマディスプレイ(PDP)や希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子用であり、真空紫外線によって励起され発光する蛍光体はすでに知られている。例えば、アルミン酸塩蛍光体である $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ が青色蛍光体として、ケイ酸塩蛍光体である $CaMgSi_2O_6:Eu$ が青色蛍光体として、 $Zn_2SiO_4:Mn$ が緑色蛍光体として、ホウ酸塩蛍光体である $(Y,Gd)BO_3:Eu$ が赤色蛍光体として実用化されており、PDPや希ガスランプ等の真空紫外線励起発光素子用に用いられている。

【0003】 しかしながら、真空紫外線励起発光素子は希ガス中の放電によりプラズマを発生させ、プラズマから放射される真空紫外線を蛍光体に照射して蛍光体を励起し、蛍光体から放射される可視光により発光するので、蛍光体はプラズマに曝露され、プラズマ曝露後の蛍光体の輝度が低くなるという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、プラズマ曝露後の輝度が高い蛍光体および該蛍光体を含む蛍光体ペーストを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、かかる状況下、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、アルミン酸塩からなる蛍光物質と特定の組成を有するケイ酸塩からなる蛍光物質とを共に含む蛍光体は、プラズマ曝露後の輝度が高いことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち本発明は、第一の成分として、組成式 $mM^1O \cdot nM^2O \cdot 2M^3O_2$ (式中の M^1 はCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる2種以上またはCaまたはBaであり、 M^2 はMgおよびZnからなる群より選ばれる1種以上であり、 M^3 はSiおよびGeからなる群より選ばれる1種以上であり、mは0.5以上3.5以下であり、nは0.5以上2.5以下である。)で表される化合物とEu、Mnからなる群より選ばれる1種以上の付活剤からなる蛍光物質と、第二の成分としてアルミン酸塩からなる蛍光物質とを含む蛍光体を提供する。また本発明は、上記記載の蛍光体と溶剤とバインダーとを含む蛍光体ペーストを提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下に本発明について詳しく説明する。本発明の蛍光体は、組成式 $mM^1O \cdot nM^2O \cdot 2M^3O_2$ で表される化合物に付活剤としてEu、Mnからなる群より選ばれる1種以上が含まれてなる蛍光物質(以下「蛍光物質A1」ということがある。)を含む。

前記式中の M^1 はCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる2種以上またはCaまたはBaである。 M^2 は

50

(3)

3

MgおよびZnからなる群より選ばれる1種以上である。M³はSiおよびGeからなる群より選ばれる1種以上である。mは0.5以上3.5以下であり、nは0.5以上2.5以下である。m、nが上記範囲外であるとプラズマ曝露後の蛍光体の輝度が低くなる。

【0008】蛍光物質A¹としては、組成式(M¹_{1-a}Eu_a)(M²_{1-b}Mn_b)M³2O₆(式中のM¹、M²およびM³は前記と同じ意味を有し、aは0以上0.5以下であり、bは0以上0.5以下であり、0<a+bである。)で表される組成を有する蛍光物質が好ましく、さらに好ましくは、組成式Ca_{1-c-d}Sr_cEu_dMgSi₂O₆(式中のcは0以上0.1以下であり、dは0より大きく0.1以下である。)で表される組成を有する蛍光物質である。

【0009】本発明の蛍光体には、上記A¹の他に、アルミン酸塩からなる蛍光物質(以下「蛍光物質B¹」)ということがある。)を含む。アルミン酸塩からなる蛍光体であれば特に限定されないが、組成式p(M⁴_{1-e}Eu_e)O·q(M⁵_{1-f}Mn_f)O·rAl₂O₃(式中のM⁴はCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる1種以上であり、M⁵はMgおよびZnからなる群より選ばれる1種以上であり、pは0.5以上1.5以下であり、qは0.5以上1.5以下であり、rは4.5以上5.5以下であり、eは0より大きく0.5以下であり、fは0より大きく0.1以下である。)で表される組成を有する蛍光物質(以下「蛍光物質B²」)ということがある。)が好ましく、組成式Ba_{1-g}Eu_gMgAl₁₀O₁₇(式中のgは0より大きく0.3以下である。)で表される組成を有する蛍光物質がさらに好ましい。

【0010】本発明の蛍光体において、蛍光物質A¹/蛍光物質B¹の重量比は5/95~95/5の範囲が好ましく、20/80~90/10の範囲がさらに好ましく、30/70~85/15の範囲がさらに好ましい。蛍光物質A¹/蛍光物質B¹の重量比が5/95より大きい場合または95/5より小さい場合は、プラズマ曝露後の輝度が低くなるおそれがある。

【0011】また、蛍光物質A¹と蛍光物質B¹のうちいずれかの蛍光物質の平均一次粒子径がもう一方の蛍光物質の平均一次粒子径の5倍以下であることが好ましい。

【0012】次に本発明の蛍光体の製造方法について説明する。本発明の蛍光体は、蛍光物質A¹と蛍光物質B¹を混合することにより得ることができる。混合する方法としては、特に限定されないが、通常工業的に用いられている攪拌法、ボールミル法、三本ローラーミル法等を例示することができる。また、A¹とB¹以外の蛍光体を混合しても良い。

【0013】ここで、蛍光物質A¹は、例えば、金属化合物の混合物であって、焼成により蛍光物質A¹となりうる混合物を焼成することにより製造することができる。蛍光物質A¹を製造するためのカルシウム源、スト

4

ロンチウム源、バリウム源としては、高純度(99%以上)の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうる化合物かまたは高純度(99.9%以上)の酸化物が使用できる。マグネシウム源、亜鉛源としては、高純度(99%以上)の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうるものかまたは高純度(99%以上)の酸化物が使用できる。ケイ素源、ゲルマニウム源としては、高純度(99%以上)の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうるものかまたは高純度(99%以上)の酸化物が使用できる。付活剤となるユーロピウム、マンガンを含む原料としては、高純度(99%以上)の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうるものかまたは高純度(99%以上)の酸化物が使用できる。

【0014】蛍光物質A¹は上記化合物を所定の組成となるように秤量し配合し、混合して焼成することにより製造することができる。これらの化合物の混合には通常工業的に用いられているボールミル、V型混合機、または攪拌装置等を用いることができる。混合した後、例えば1000℃から1500℃の温度範囲にて1~100時間焼成することにより本発明における蛍光物質A¹が得られる。水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうる化合物を用いた場合、本焼成の前に、例えば600℃から900℃の温度範囲にて仮焼することも可能である。

【0015】蛍光物質A¹を製造するための焼成雰囲気としては、特に限定されるものではないが、例えば水素を0.1~10体積%含む窒素やアルゴン等の還元性雰囲気中で焼成することが好ましい。また仮焼の雰囲気は大気雰囲気、還元性雰囲気のいずれでもよい。また、反応を促進するために、適量のフラックスを添加してもよい。

【0016】さらに、上記方法にて得られる蛍光物質A¹を、例えばボールミル、ジェットミル等を用いて粉碎することができる。また、洗浄、分級することができる。得られた蛍光物質A¹の結晶性を高めるために、再焼成を行うこともできる。

【0017】次に、本発明における蛍光物質B¹の製造方法について説明する。蛍光物質B¹の製造方法は特に限定されないが、金属化合物の混合物であって、焼成によりアルミン酸塩からなる蛍光物質となりうる混合物を焼成することにより製造することができる。例えば、蛍光物質B¹のうちで好ましい組成を有する蛍光物質B²を製造するための金属化合物の混合物を得るには、バリウム源として、高純度(99%以上)の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうるものかまたは高純度(99.9%以上)の酸化物が使用できる。マグネシウム源としては、

(4)

5

高純度（９９％以上）の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうるものかまたは高純度（９９％以上）の酸化物が使用できる。アルミニウム源としては、高純度（９９％以上）の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうるものかまたは高純度（９９％以上）の酸化物が使用できる。付活剤となるユーロピウムを含む原料としては、高純度（９９％以上）の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうるものかまたは高純度（９９％以上）の酸化物が使用できる。上記化合物を所定の組成となるように秤量し、混合することにより金属化合物の混合物が得られる。混合には通常工業的に用いられているボールミル、V型混合機、または攪拌装置等を用いることができる。

【００１８】金属化合物の混合物を、例えば１０００℃から１５００℃の温度範囲にて１～１００時間焼成することにより蛍光物質Ｂ^１が得られる。水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうる化合物を用いた場合、本焼成の前に、例えば６００℃から９００℃の温度範囲にて仮焼することも可能である。

【００１９】蛍光物質Ｂ^１を製造するための焼成雰囲気としては、特に限定されるものではないが、例えば水素を０．１～１０体積％含む窒素やアルゴン等の還元性雰囲気中で焼成することが好ましい。また仮焼の雰囲気は大気雰囲気、還元性雰囲気のいずれでもよい。また、反応を促進するために、適量のフラックスを添加してもよい。

【００２０】さらに、上記方法にて得られる蛍光物質Ｂ^１を、例えばボールミル、ジェットミル等を用いて粉砕することができる。また、洗浄、分級することができる。得られる蛍光体の結晶性を高めるために、再焼成を行うこともできる。

【００２１】次に、本発明の蛍光体ペーストについて説明する。本発明の蛍光体ペーストは、本発明の蛍光体と溶剤とバインダーを含み、従来の蛍光体ペーストと同様に用いることができ、焼成すると本発明の蛍光体が残存する蛍光体ペーストである。

【００２２】本発明の蛍光体ペーストは公知のバインダーおよび溶剤を用い、公知の方法により製造することができる。例えば、蛍光物質Ａ^１と蛍光物質Ｂ^１とバインダーと溶剤とを、ボールミルや三本ロールミル等を用いて混合することにより、得ることができる。

【００２３】バインダーとしては、セルロース系樹脂（エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、アセチルセルロース、セルロースプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロース、ブチルセルロース、ベンジルセルロース、変性セルロースなど）、アクリル系樹脂（アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリ

6

レート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、２-ヒドロキシエチルアクリレート、２-ヒドロキシエチルメタクリレート、２-ヒドロキシプロピルアクリレート、２-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシアクリレート、フェノキシメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、スチレン、 α -メチルスチレンアクリルアミド、メタアクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどの単量体のうちの少なくとも１種の重合体）、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、プロピレングリコール、ウレタン系樹脂、メラミン系樹脂、フェノール樹脂などが挙げられる。

【００２４】溶剤としては、例えば１価アルコールのうち高沸点のもの；エチレングリコールやグリセリンに代表されるジオールやトリオールなどの多価アルコール；アルコールをエーテル化および／またはエステル化した化合物（エチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルアセテート）などが挙げられる。

【００２５】以上のようにして得られる本発明の蛍光体ペーストを焼成した後に残存する蛍光体または本発明の蛍光体は、プラズマ曝露後の輝度が高い。ＰＤＰおよび希ガスランプの製造においては、蛍光体にバインダーを加えて溶媒と混合し（すなわち蛍光体ペーストにして）、発光部に塗布して５００℃程度で熱処理してバインダーを除去することにより蛍光体を設置する工程が一般的であるが、本発明の蛍光体は、この熱処理後の輝度も高い。従って、本発明の蛍光体をＰＤＰおよび希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子用に用いた場合、高輝度で寿命の長いＰＤＰおよび希ガスランプが実現できるので、真空紫外線励起発光素子用として好適である。

【００２６】本発明の蛍光体は真空紫外域以外の紫外線、Ｘ線および電子線などによっても励起可能であり、真空紫外域以外の紫外線、Ｘ線および電子線を励起源とした、蛍光灯、夜光表示、Ｘ線検査装置、ＣＲＴなどにも用いることができる。

【００２７】

50

(5)

7

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の実施例、比較例において、蛍光体の輝度の測定は、 6.7 Pa ($5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$) 以下の真空槽内で蛍光体にエキシマ 146 nm ランプ（ウシオ電機社製、H0012型）を用いて真空紫外線を照射して行った。

【0028】比較例1

青色蛍光体 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ （平均一次粒子径 $0.4 \mu\text{m}$ ）を空气中において 500°C で30分間保持して熱処理を行った後、圧力が 13.2 Pa で5体積% Xe - 95体積% Ne の組成の雰囲気中に設置し、 50 W のプラズマに15分間曝露させた。蛍光体を取り出して輝度を測定し、得られた輝度を100とした。

【0029】比較例2

青色蛍光体 $\text{Ca}_{0.9215}\text{Sr}_{0.0485}\text{Eu}_{0.03}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ （平均一次粒子径 $1.0 \mu\text{m}$ ）を、空气中において 500°C で30分間保持して熱処理を行った後、圧力が 13.2 Pa で5体積% Xe - 95体積% Ne の組成の雰囲気中に設置し、 50 W のプラズマに15分間曝露させた。蛍光体を取り出して輝度を測定した結果、得られた輝度は104であった。

【0030】実施例1

比較例2で用いた蛍光体と比較例1で用いた蛍光体とをそれぞれ本発明における蛍光物質A¹と蛍光物質B¹として用い、蛍光物質の重量比 $\text{Ca}_{0.9215}\text{Sr}_{0.0485}\text{Eu}_{0.03}\text{MgSi}_2\text{O}_6 / \text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ が $50/50$ になるように秤量し、エタノールを用いて湿式混合を行い、乾燥して得られた蛍光体を空气中において 500°C で30分間保持して熱処理を行った後、圧力が 13.2 Pa で5体積% Xe - 95体積% Ne の組成の雰囲気中に設置し、 50 W のプラズマに15分間曝露さ

8

せた。蛍光体を取り出して輝度を測定した結果、青色に発光し、得られた輝度は127であった。

【0031】実施例2

比較例2で用いた蛍光体と比較例1で用いた蛍光体とをそれぞれ本発明における蛍光物質A¹と蛍光物質B¹として用い、蛍光物質の重量比 $\text{Ca}_{0.9215}\text{Sr}_{0.0485}\text{Eu}_{0.03}\text{MgSi}_2\text{O}_6 / \text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ が $80/20$ になるように秤量し、エタノールを用いて湿式混合を行い、乾燥して得られた蛍光体を空气中において 500°C で30分間保持して熱処理を行った後、圧力が 13.2 Pa で5体積% Xe - 95体積% Ne の組成の雰囲気中に設置し、 50 W のプラズマに15分間曝露させた。蛍光体を取り出して輝度を測定した結果、青色に発光し、得られた輝度は113であった。

【0032】実施例3

比較例2で用いた蛍光体と比較例1で用いた蛍光体とをそれぞれ本発明における蛍光物質A¹と蛍光物質B¹として用い、蛍光物質の重量比 $\text{Ca}_{0.9215}\text{Sr}_{0.0485}\text{Eu}_{0.03}\text{MgSi}_2\text{O}_6 / \text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ が $20/80$ になるように秤量し、エタノールを用いて湿式混合を行い、乾燥して得られた蛍光体を空气中において 500°C で30分間保持して熱処理を行った後、圧力が 13.2 Pa で5体積% Xe - 95体積% Ne の組成の雰囲気中に設置し、 50 W のプラズマに15分間曝露させた。蛍光体を取り出して輝度を測定した結果、青色に発光し、得られた輝度は107であった。

【0033】

【発明の効果】本発明の蛍光体は、プラズマ曝露後の輝度が高く、特にPDPや希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子用に好適であり、高輝度で寿命の長い真空紫外線励起発光素子可以实现できるので、工業的に極めて有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CA05 XA08 XA12
XA14 XA20 XA30 XA32 XA38
XA56 YA25 YA63